

日 本 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-249569

出 願 人

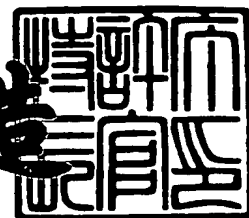
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 8月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3078261

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00411

【提出日】 平成12年 8月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/029  
B41C 1/055

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 藤牧 一広

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 曾呂利 忠弘

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

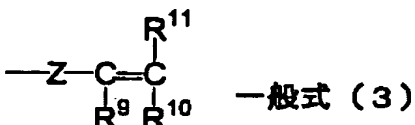
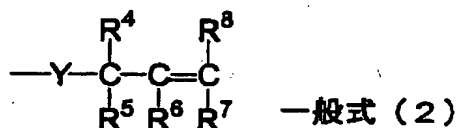
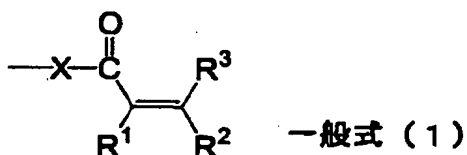
【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 側鎖に下記一般式(1)～一般式(3)で表される基を少なくとも1つ有する水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な高分子化合物、(B) 光熱変換剤、及び、(C) (B) 光熱変換剤が吸収する事できる波長の光のヒートモード露光によりラジカルを生成するオニウム塩化合物を含有し、ヒートモード露光により画像記録可能であることを特徴とするヒートモード対応ネガ型画像記録材料。

【化1】



式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ独立に、1価の有機基を表す。X、Yは、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、または $-\text{N}-\text{R}^{12}$ を表し、Zは、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{N}-\text{R}^{12}$ またはフェニレン基を表す。 $\text{R}^{12}$ は、水素原子、または1価の有機基を表す。

【請求項2】 さらに、(D) ラジカル重合性化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のヒートモード対応ネガ型画像記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は赤外線レーザで書き込み可能なネガ型の画像記録材料に関し、詳しくは、記録層の画像部の強度が高く、耐刷性に優れた平版印刷版を形成しうるネガ型画像記録材料に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に、近赤外線から赤外線領域に発光領域を持つ個体レーザーや半導体レーザーでは、高出力・小型化が進んでいる。したがって、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザーは非常に有用である。

前述の赤外線領域に発光領域を持つ赤外線レーザーを露光光源として使用する、赤外線レーザー用ネガ型平版印刷版材料は、赤外線吸収剤と、光又は熱によりラジカルを発生する重合開始剤と、重合性化合物とを含む感光層を有する平版印刷版材料である。

## 【 0 0 0 3 】

通常、このようなネガ型の画像記録材料は、光又は熱により発生したラジカルを開始剤として重合反応を生起させ、露光部の記録層を硬化させて画像部を形成する記録方式を利用している。このようなネガ型の画像形成材料は、赤外線レーザー照射のエネルギーにより記録層の可溶化を起こさせるポジ型に比較して画像形成性が低く、重合による硬化反応を促進させて強固な画像部を形成するため、現像工程前に加熱処理を行うのが一般的である。

このような光又は熱による重合系の記録層を有する印刷版としては、特開平 8 - 1 0 8 6 2 1 号、特開平 9 - 3 4 1 1 0 号の各公報に記載されるような光重合性或いは熱重合性組成物を感光層として用いる技術が知られている。これらの感光層は高感度画像形成性に優れているものの、支持体として、親水化处理された基板を用いた場合、感光層と支持体との界面における密着性が低く、耐刷性に劣るという問題があった。

また、感度を向上させるため、高出力の赤外線レーザーを用いることも検討されているが、レーザー走査時に感光層のアブレーションが発生し光学系を汚染するといった問題もあった。

## 【 0 0 0 4 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点を考慮してなされたものであり、本発明の目的は、記録時

のレーザー走査におけるアブレーションが抑制され、形成された画像部の強度が高く、耐刷性に優れた平版印刷版を形成しうるネガ型の画像記録材料を提供することにある。

【0005】

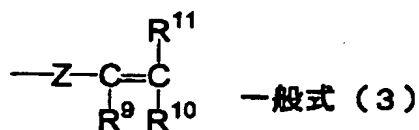
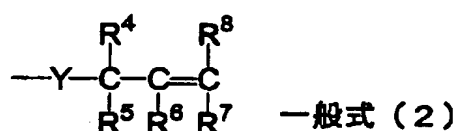
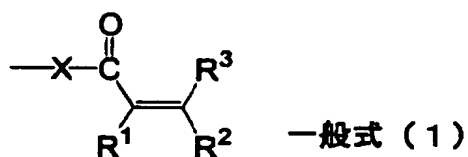
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討の結果、水に不溶、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物として、特定の不飽和基を有する樹脂を用いることにより、画像部の強度に優れた記録が可能となることを見出し本発明を完成した。

即ち、本発明のヒートモード対応ネガ型画像記録材料は、(A) 水に不溶、且つ、アルカリ水溶液に可溶であって、側鎖に下記一般式(1)～一般式(3)で表される基を少なくとも1つ有する高分子化合物、(B) 光熱変換剤、及び、(C) 該(B) 光熱変換剤が吸収する事できる波長の光のヒートモード露光によりラジカルを生成するオニウム塩化合物、さらには、所望により(D) ラジカル重合性化合物、を含有し、ヒートモード露光により画像記録可能であることを特徴とする。

【0006】

【化2】



【0007】

式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ独立に、1価の有機基を表す。X、Yは、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、または $-\text{N}-\text{R}^{12}$ を表し、Zは、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{N}-\text{R}^{12}$ またはフェニレン基を表す。 $\text{R}^{12}$ は、水素原子、または1価の有機基を表す。

## 【0008】

なお、本発明において「ヒートモード対応」とは、ヒートモード露光による記録が可能であることを意味する。本発明におけるヒートモード露光の定義について詳述する。Hans-Joachim Timpe, IS&Ts NIP 15:1999 International Conference on Digital Printing Technologies. P. 209に記載されているように、感光体材料において光吸収物質（例えば色素）を光励起させ、化学的或いは物理的变化を経て、画像を形成するその光吸収物質の光励起から化学的或いは物理的变化までのプロセスには大きく分けて二つのモードが存在することが知られている。1つは光励起された光吸収物質が感光材料中の他の反応物質と何らかの光化学的相互作用（例えば、エネルギー移動、電子移動）をすることで失活し、その結果として活性化した反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるフォトンモードであり、もう1つは光励起された光吸収物質が熱を発生し失活し、その熱を利用して反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるヒートモードである。その他、物質が局所的に集まった光のエネルギーにより爆発的に飛び散るアブレーションや1分子が多数の光子を一度に吸収する多光子吸収など特殊なモードもあるがここでは省略する。

## 【0009】

上述の各モードを利用した露光プロセスをフォトンモード露光及びヒートモード露光と呼ぶ。フォトンモード露光とヒートモード露光の技術的な違いは目的とする反応のエネルギー量に対し露光する数個の光子のエネルギー量を加算して使用できるかどうかである。例えばn個の光子を用いて、ある反応を起こすことを考える。フォトンモード露光では光化学的相互作用を利用しているため、量子のエネルギー及び運動量保存則の要請により1光子のエネルギーを足し併せて使用することができない。つまり、何らかの反応を起こすためには「1光子のエネルギー量 $\geq$ 反応のエネルギー量」の関係が必要である。一方、ヒートモード露光では光励起後に熱を発生し、光エネルギーを熱に変換し利用するためエネルギー量の足し併せが可能となる。そのため、「n個の光子のエネルギー量 $\geq$ 反応のエネ

ルギー量」の関係があれば十分となる。但し、このエネルギー量加算には熱拡散による制約を受ける。即ち、今注目している露光部分（反応点）から熱拡散により熱が逃げるまでに次の光励起－失活過程が起こり熱が発生すれば、熱は確実に蓄積加算し、その部分の温度上昇につながる。しかし、次の熱の発生が遅い場合には熱が逃げて蓄積されない。つまり、ヒートモード露光では同じ全露光エネルギー量であっても高エネルギー量の光を短い時間照射した場合と低エネルギー量の光を長い時間照射した場合とでは結果が異なり、短時間の方が熱の蓄積に有利になる。

#### 【 0 0 1 0 】

無論、フォトンモード露光では後続反応種の拡散の影響で似た様な現象が起こる場合もあるが基本的には、このようなことは起こらない。

即ち、感光材料の特性として見た場合、フォトンモードでは露光パワー密度（ $w / cm^2$ ）（＝単位時間当たりのエネルギー密度）に対し感光材料の固有感度（画像形成に必要な反応のためのエネルギー量）は一定となるが、ヒートモードでは露光パワー密度に対し感光材料の固有感度が上昇することになる。従って、実際に画像記録材料として実用上、必要な生産性を維持できる程度の露光時間を固定すると、各モードを比較した場合、フォトンモード露光では通常は約  $0.1 mJ / cm^2$  程度の高感度化が達成できるもののどんな少ない露光量でも反応が起こるため、未露光部での低露光カブリの問題が生じ易い。これに対し、ヒートモード露光ではある一定以上の露光量でないと反応が起こらず、また感光材料の熱安定性との関係から通常は  $50 mJ / cm^2$  程度が必要となるが、低露光カブリの問題が回避される。

そして、事実上ヒートモード露光では感光材料の版面での露光パワー密度が  $5000 w / cm^2$  以上が必要であり、好ましくは  $10000 w / cm^2$  以上が必要となる。但し、ここでは詳しく述べなかったが  $5.0 \times 10^5 / cm^2$  以上の高パワー密度レーザーを利用するとアブレーションが起こり、光源を汚す等の問題から好ましくない。

#### 【 0 0 1 1 】

本発明の作用は明確ではないが、本発明の画像記録材料においては、アルカリ



水溶液可能な高分子化合物として（A）側鎖に下記一般式（1）～一般式（3）で表される基を少なくとも1つ有する特定の樹脂を使用するが、この高分子化合物は、ラジカル反応性の高い側鎖置換基を有するため、この画像記録材料をヒートモード対応平版印刷版原版の感光層に使用した場合、赤外線レーザ走査露光時によりラジカルが発生した後に速やかに架橋反応を起こし、架橋密度の高い硬化膜を形成するため、感光層の他の低分子成分、例えば、光熱変換剤などがアブレーションを起こし、感光層から放出されることが抑制され、スピナーミラーといった光学系の汚染が抑制されるものと考えられる。

#### 【0012】

さらに、ヒートモード対応平版印刷版原版においては、多くの場合、アルミ基板支持体を用いるが、アルミの熱拡散性によりヒートモード露光による熱が感光層の基板界面付近には十分に伝わらない結果、感光層と支持体との基板界面付近では十分な硬化反応が進行せず、このような状態で形成された潜像をアルカリ現像液を用いて現像すると、硬化している感光層上部からも現像液が容易に浸透してきて、界面付近の未硬化部が溶解され、画像強度が低下して耐刷性の低い平版印刷版となる問題がある。しかしながら、本発明で使用される高分子化合物を感光層のバインダーとして用いると、硬化部の架橋密度が高くなるために、現像液の浸透が効果的に抑制されて画像部の受けるダメージを緩和することができ、耐刷性が向上するものと考えられる。

本発明に用いるこの（A）高分子化合物は、（C）光熱変換剤が吸収する事できる波長の光のヒートモード露光によりラジカルを生成する化合物としてオニウム塩化合物を使用したときに、その効果が著しい。これは、係る高分子化合物とオニウム塩化合物の相溶性が優れることに起因しているものと思われる。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のネガ型画像記録材料は、（A）側鎖に一般式（1）～一般式（3）で表される基を少なくとも1つ有する水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な高分子化合物、（B）光熱変換剤、及び、（C）（B）光熱変換剤が吸収する事できる

波長の光のヒートモード露光によりラジカルを生成するオニウム塩化合物を含有することを特徴とする。以下に、本発明の画像記録材料に使用しうる各化合物について、順次説明する。

## 【 0 0 1 4 】

[ (A) 側鎖に一般式 (1) ~ 一般式 (3) で表される基を少なくとも 1 つ有する水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な高分子化合物 (以下、適宜、特定アルカリ可溶性樹脂と称する) ]

## 【 0 0 1 5 】

前記一般式 (1) において、 $R^1 \sim R^3$  はそれぞれ独立に、1 価の有機基を表すが、 $R^1$  としては、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基、メチルアルコキシ基、メチルエステル基が好ましい。また、 $R^2$ 、 $R^3$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

ここで、導入しうる置換基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロピオキシカルボニル基、メチル基、エチル基、フェニル基等が挙げられる。

X は、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-N-R^{12}$  を表し、ここで、 $R^{12}$  としては、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。

## 【 0 0 1 6 】

前記一般式 (2) において、 $R^4 \sim R^8$  は、それぞれ独立に 1 価の有機基を表すが、 $R^4 \sim R^8$  は、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ

基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。導入しうる置換基としては、一般式(1)においてあげたものが例示される。Yは、酸素原子、硫黄原子、又は $-N-R^{12}$ を表す。R<sup>12</sup>としては、一般式(1)におけるのと同様のものが挙げられる。

前記一般式(3)において、R<sup>9</sup>~R<sup>11</sup>は、それぞれ独立に1価の有機基を表すが、この有機基としては、具体的には例えば、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

ここで、置換基としては、一般式(1)において挙げたものが同様に例示される。

Zは、酸素原子、硫黄原子、 $-N-R^{12}$ またはフェニレン基を表す。R<sup>12</sup>としては、一般式(1)におけるのと同様のものが挙げられる。

#### 【0017】

本発明のヒートモード対応ネガ型画像記録材料に必須成分として使用される(A)特定アルカリ可溶性樹脂のうち、一般式(1)で表される基を有する化合物は、下記に示す1)、2)の合成方法の少なくとも1つにより製造することができる。

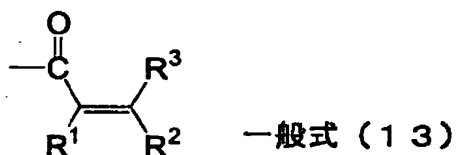
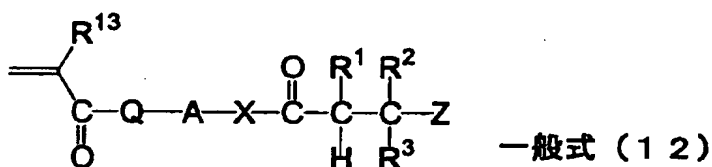
#### 【0018】

## 合成方法 1)

下記一般式 (12) で表されるラジカル重合性化合物の 1 種以上を重合させて高分子化合物を合成した後に、塩基を用いて、プロトンを引き抜き、Z を脱離させて所望の高分子化合物を得る方法。

【0019】

【化 3】



【0020】

式中、Z は、アニオン性脱離基を表す。Q は、酸素原子、-NH-、または -NR<sup>14</sup>- を表す (ここで、R<sup>14</sup> は置換基を有していてもよいアルキル基を表す)。R<sup>13</sup> は水素原子または置換基を有しても良いアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基、メチルアルコキシ基、メチルエステル基が好ましい。A は、2 価の有機連結基を表す。

【0021】

## 合成方法 2)

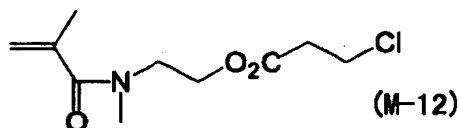
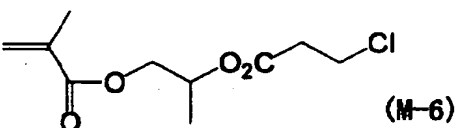
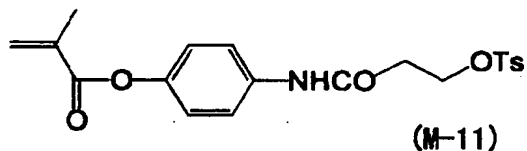
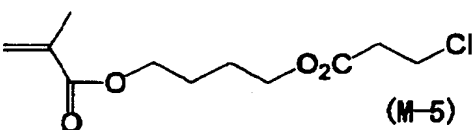
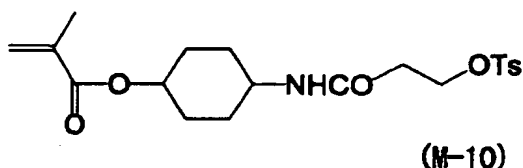
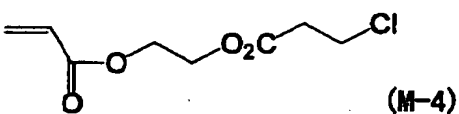
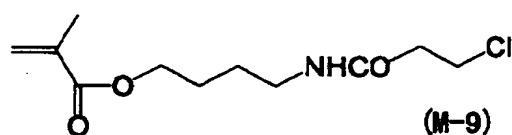
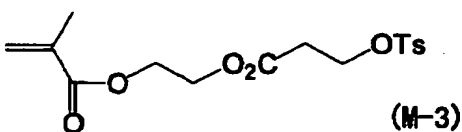
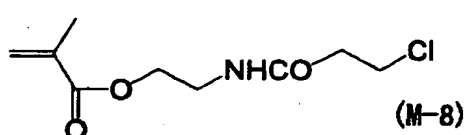
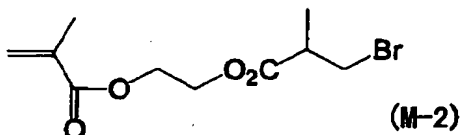
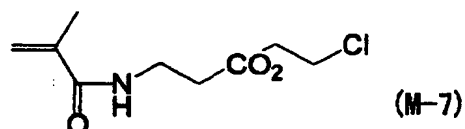
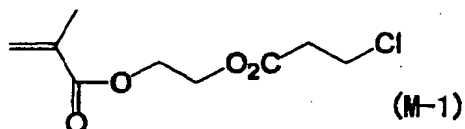
官能基を有するラジカル重合性化合物を 1 種以上重合させて幹高分子化合物 (主鎖を構成する高分子化合物) を合成した後に、前記幹高分子化合物の側鎖官能基と一般式 (13) で表される構造を有する化合物を反応させて所望の高分子化合物を得る方法。

【0022】

一般式 (12) で表されるラジカル重合性化合物としては、下記の化合物を例として挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0023】

【化4】



【0024】

これら一般式(12)で表されるラジカル重合性化合物は、市販品として、あるいは、後述する合成例に示す合成法により容易に入手できる。

これらラジカル重合性化合物を1種以上及び、必要に応じて他のラジカル重合性化合物を用いて、通常ラジカル重合法によって重合させ、高分子化合物を合成した後に、所望の量の塩基を高分子溶液中に、冷却あるいは加熱条件下で滴下、反応を行い、必要に応じて、酸による中和処理を行うことで、一般式(1)で表される基を導入することができる。高分子化合物の製造には、一般的に公知の懸

濁重合法あるいは溶液重合法などを適用することできる。

塩基としては、無機化合物、有機化合物のどちらを使用しても良い。好ましい無機塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等が挙げられ、有機塩基としては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム $\alpha$ -ブトキシドのような金属アルコキシド、トリエチルアミン、ピリジン、ジイソプロピルエチルアミンのような有機アミン化合物等が挙げられる。

#### 【0025】

合成方法2)において幹高分子化合物の合成に用いる官能基を有するラジカル重合性化合物の官能基の例としては、水酸基、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基、カルボン酸無水物基、アミノ基、ハロゲン化アルキル基、イソシアネート基、エポキシ基等が挙げられる。これらの官能基を有するラジカル重合性化合物としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、メタクリル酸無水物、N,N-ジメチル-2-アミノエチルメタクリレート、2-クロロエチルメタクリレート、2-イソシアネートエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。

このようなラジカル重合性化合物を1種以上重合させて、必要に応じて他のラジカル重合性化合物と共重合させ、幹高分子化合物を合成した後に、一般式(1.3)で表される基を有する化合物を反応させて所望の高分子化合物を得ることできる。

ここで、一般式(1.3)で表される基を有する化合物の例としては、前述の官能基を有するラジカル重合性化合物の例として挙げた化合物が挙げられる。

#### 【0026】

本発明に係る一般式(2)で示される基を有する前記高分子化合物は、下記に示す3)、4)の合成方法の少なくとも1つにより製造することできる。

#### 合成方法3)

一般式(2)で表される不飽和基と、該不飽和基よりもさらに付加重合性に富

んだエチレン性不飽和基とを有するラジカル重合性化合物を1種以上及び、必要に応じて他のラジカル重合性化合物を重合させて、高分子化合物を得る方法。この方法は、一分子中に付加重合性の異なるエチレン性不飽和基を複数有する化合物、例えば、アリルメタクリレートのような化合物を用いる方法である。

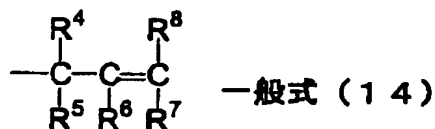
【0027】

合成方法4)

官能基を有するラジカル重合性化合物を1種以上重合させて高分子化合物を合成した後に、側鎖官能基と下記一般式(14)で表される構造を有する化合物を反応させて一般式(2)で表される基を導入する方法。

【0028】

【化5】



【0029】

一般式(2)で表される不飽和基と、該不飽和基よりも更に付加重合性に富んだエチレン性不飽和基とを有するラジカル重合性化合物としては、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、2-アリロキシエチルアクリレート、2-アリロキシエチルメタクリレート、プロパルギルアクリレート、プロパルギルメタクリレート、N-アリルアクリレート、N-アリルメタクリレート、N,N-ジアリルアクリレート、N,N-ジアリルメタクリレート、アリルアクリルアミド、アリルメタクリルアミド等が例として挙げられる。

また、官能基を有するラジカル重合性化合物を1種以上重合させて得られる高分子化合物の例としては、前述の合成方法2)で示した例が挙げられる。

【0030】

一般式(14)で表される構造を有する化合物としては、アリルアルコール、アリルアミン、ジアリルアミン、2-アリロキシエチルアルコール、2-クロロ-1-ブテン、アリルイソシアネート等が例として挙げられる。

【0031】

本発明に係る一般式(3)で示される基を有する前記高分子化合物は、下記に示す5)、6)の合成方法の少なくとも1つにより製造することができる。

#### 合成方法5)

一般式(3)で表される不飽和基と該不飽和基よりもさらに付加重合性に富んだエチレン性不飽和基とを有するラジカル重合性化合物を1種以上重合させて、必要に応じて他のラジカル重合性化合物と共重合させて、高分子化合物を得る方法。

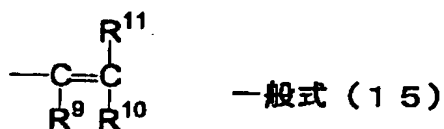
#### 【0032】

#### 合成方法6)

官能基を有するラジカル重合性化合物を1種以上重合させて高分子化合物を合成した後に、側鎖官能基と一般式(15)で表される構造を有する化合物を反応させて導入する方法。

#### 【0033】

#### 【化6】



#### 【0034】

一般式(3)で表される不飽和基と該不飽和基よりもさらに付加重合性に富んだエチレン性不飽和基とを有するラジカル重合性化合物としては、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレート、2-フェニルビニルアクリレート、2-フェニルビニルメタクリレート、1-プロペニルアクリレート、1-プロペニルメタクリレート、ビニルアクリルアミド、ビニルメタクリルアミド等が例として挙げられる。

官能基を有するラジカル重合性化合物を1種以上重合させて得られる高分子化合物の例としては、前述の合成方法2)において示した例が挙げられる。

一般式(15)で表される構造を有する化合物としては、2-ヒドロキシエチルモノビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、4-クロロメチルスチレン等が例として挙げら



れる。

【0061】

以下に、本発明に係る（A）特定アルカリ可溶性樹脂の代表的な合成例と具体的な高分子化合物を挙げるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

(1) 化合物（M-1）の合成

1000 ml 三口フラスコ内に、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 133 g の THF 520 ml 溶液を調製し、0℃に冷却した。攪拌しながら、3-クロロプロピオン酸クロリド 130 g を滴下ロートを用いて、1時間かけて滴下したのちに、徐々に室温まで昇温させた。室温で12時間攪拌した後に、反応混液を氷水 1 l 中に投じた。1時間攪拌した後に、酢酸エチル 2 l で3回に分け抽出し、得られた有機層を、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次、洗浄した後に、硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過した後に溶媒をロータリーエバポレーターにて減圧留去した。得られた残差をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（流出溶媒；ヘキサン／酢酸エチル）にて精製し、化合物（M-1）を180 g 得た。化合物（M-1）の構造は、NMR、質量分析スペクトル、IR から確認した。

【0035】

(2) 化合物（M-5）の合成

化合物（M-1）の合成と同様の方法で、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの代わりに4-ヒドロキシブチルメタクリレートを用いることにより化合物（M-5）を合成した。

【0036】

(3) 化合物（M-8）の合成

1000 ml 三口フラスコ内に、エタノールアミン 49 g の THF 500 ml 溶液を調製し、0℃に冷却した。攪拌しながら、3-クロロプロピオン酸クロリド 51 g を滴下ロートを用いて、1時間かけて滴下したのちに、徐々に室温まで昇温させた。室温で12時間攪拌した後に、濾過し溶媒を減圧留去した。得られた残差 10 g を100 ml 三口フラスコに入れ、THF 50 ml で溶解し、0℃に冷却した。攪拌しながら、メタクリル酸クロリド 7 g を滴下ロートを

用いて、30分かけて滴下したのちに、徐々に室温まで昇温させた。室温で12時間攪拌した後に、反応混液を氷水 300 ml 中に投じた。1時間攪拌した後に、酢酸エチル 1 l で3回に分け抽出し、得られた有機層を、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次、洗浄した後に、硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過した後に溶媒をロータリーエバポレーターにて減圧留去した。得られた残差をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（流出溶媒；ヘキサン／酢酸エチル）にて精製し、化合物（M-8）を8 g 得た。化合物（M-8）の構造は、NMR、質量分析スペクトル、IRから確認した。

【0037】

#### (4) 化合物（M-9）の合成

化合物（M-8）の合成と同様の方法で、エタノールアミンの代わりに4-ヒドロキシ-1-ブチルアミンを用いることで、化合物（M-9）を合成した。

【0038】

#### 高分子化合物（1）の合成〔合成方法1〕の具体例

コンデンサー、攪拌機を取り付けた500 ml 三口フラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール 80 ml を入れ、70℃に加熱した。窒素気流下、前記例示M-1 53.0 g、メタクリル酸 5.2 g、V-65（和光純薬製）0.746 g の1-メトキシ-2-プロパノール 80 ml 溶液を2時間半かけて滴下させた。さらに、70℃で2時間反応させた。反応混液を1-メトキシ-2-プロパノール 100 ml で希釈、0℃に冷却した後、攪拌しながら、トリエチルアミン 33.4 g を滴下し、徐々に室温まで昇温させながら、12時間反応させた。反応混液を0℃に冷却した後、攪拌しながら、5M HCl を反応混液のpHが6以下になるまで滴下した。反応液を水 3 l 中に投じ、重合体を析出させた。これを、ろ取、洗浄、乾燥し、高分子化合物（1）を得た。NMRスペクトルより、M-1 出来の基がすべてアクリル基に変換されたことが確認された。ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC）により、重量平均分子量を測定した結果、80,000であった。

【0039】

#### 高分子化合物（2）の合成〔合成方法2〕の具体例

コンデンサー、攪拌機を取り付けた500ml三口フラスコに、メチルエチルケトン 90mlを入れ、70℃に加熱した。窒素気流下、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 15.6g、メタクリル酸 5.2g、メチルメタクリレート 12.0g、V-65（和光純薬製）0.775gのメチルエチルケトン 90ml溶液を2時間半かけて滴下させた。さらに、70℃で2時間反応させた。反応混液を0℃に冷却した後、攪拌しながら、アクリル酸クロリド 10.9gを滴下し、徐々に室温まで昇温させながら、12時間反応させた。反応液を水3l中に投じ、重合体を析出させた。これを、ろ取、洗浄、乾燥し、高分子化合物（10）を得た。高分子反応によりアクリル基が側鎖に導入されたことは、NMRスペクトルより確認された。ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC）により、重量平均分子量を測定した結果、78,000であった。

## 【0040】

高分子化合物（3）の合成〔合成方法3〕の具体例

コンデンサー、攪拌機を取り付けた1000ml三口フラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール200mlを入れ、70℃に加熱した。窒素気流下、2-アリロキシエチルメタクリレート40.9g、メタクリル酸5.2g、V-65（和光純薬製）0.746gの1-メトキシ-2-プロパノール200ml溶液を2時間半かけて滴下させた。さらに、70℃で2時間反応させた。これを、ろ取、洗浄、乾燥し、高分子化合物（3）を得た。ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC）により、重量平均分子量を測定した結果、110,000であった。

## 【0041】

高分子化合物（4）の合成〔合成方法4〕の具体例

コンデンサー、攪拌機を取り付けた500ml三口フラスコに、メチルエチルケトン80mlを入れ、70℃に加熱した。窒素気流下、メタクリル酸クロリド 12.5g、メタクリル酸 5.2g、メチルメタクリレート 12.0g、V-65（和光純薬製）0.700gのメチルエチルケトン80ml溶液を2時間半かけて滴下させた。さらに、70℃で2時間反応させた。反応混液を、0℃

に冷却した後、攪拌しながら、2-アリロキシエチルアルコール 12.5 g を滴下し、徐々に室温まで昇温させながら、12時間反応させた。反応液を水3 l 中に投じ、重合体を析出させた。これを、ろ取、洗浄、乾燥し、高分子化合物(4)を得た。高分子反応によりアリル基が側鎖に導入されたことは、NMRスペクトルより確認された。ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により、重量平均分子量を測定した結果、95,000であった

## 【0042】

高分子化合物(5)の合成〔合成方法5〕の具体例

コンデンサー、攪拌機を取り付けた500 ml三口フラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール150 mlを入れて70℃に加熱した。窒素気流下、ビニルメタクリレート 26.9 g、メタクリル酸 5.2 g、V-65(和光純薬製)0.780 gの1-メトキシ-2-プロパノール150 ml溶液を2時間半かけて滴下させた。さらに、70℃で2時間反応させた。これを、ろ取、洗浄、乾燥し、高分子化合物(5)を得た。ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により、重量平均分子量を測定した結果、120,000であった。

## 【0043】

高分子化合物(6)の合成〔合成方法6〕の具体例

コンデンサー、攪拌機を取り付けた500 ml三口フラスコに、メチルエチルケトン100 mlを入れ、70℃に加熱した。窒素気流下、メタクリル酸クロリド12.5 g、メタクリル酸 5.2 g、メチルメタクリレート 12.0 g、V-65(和光純薬製)0.700 gのメチルエチルケトン100 ml溶液を2時間半かけて滴下させた。さらに、70℃で2時間反応させた。反応混液を、0℃に冷却した後、攪拌しながら、2-ヒドロキシエテルモノビニルエーテル 11.0 gを滴下し、徐々に室温まで昇温させながら、12時間反応させた。反応液を水3 l中に投じ、重合体を析出させた。これを、ろ取、洗浄、乾燥し、高分子化合物(6)を得た。高分子反応によりビニル基が側鎖に導入されたことは、NMRスペクトルより確認された。ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエ

ーシヨクロマトグラフィー法 (GPC) により、重量平均分子量を測定した結果、95,000であった

【0044】

合成例 7 ~ 23 ;

合成例 1 ~ 6 と同様にして仕込みモノマー種、組成比を変えて、以下に示す高分子化合物重合体 7 ~ 23 を合成した。これらの重合体の重量平均分子量を、合成例 1 ~ 6 と同じ方法で測定した。

上記合成法により得られた (A) 特定アルカリ可溶性樹脂を、下記表 1 ~ 表 5 に、その構成単位の構造、重合モル比で表示し、さらに測定した重量平均分子量を併記する。〔(高分子化合物No. 1) ~ (高分子化合物No. 23)〕

【0045】

【表 1】

高分子化合物	合成された高分子化合物の組成(mol%)		重量平均分子量
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 80	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 20	80,000
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 40	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 40	78,000
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 80	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 20	110,000
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 40	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 40	95,000
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 80	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 20	120,000

【 0 0 4 6 】

【表 2】

高分子化合物	合成された高分子化合物の組成(mol%)			重量平均分子重
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ 40	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$ 40	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ 20	95,000
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ 40	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ 40	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ 20	100,000
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ 40	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ 17	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ 83	89,000
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ 78	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ 22	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	93,000
10	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ 40	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CONHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ 40	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ 20	94,000

【0047】

【表 3】

高分子化合物	合成された高分子化合物の組成(mol%)	重量平均分子量
11	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ 63 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CONH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ 20 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \\ 17 \end{array}$	124,000
12	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ 78 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CONH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ 20 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \\ 22 \end{array}$	103,000
13	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ 60 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CONH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ 20 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ 20 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \\ 20 \end{array}$	104,000
14	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ 56 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CONH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ 20 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ 20 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \\ 24 \end{array}$	132,000
15	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ 62 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CONH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ 20 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \\ 18 \end{array}$	120,000

【0048】



【表 4】

高分子化合物	合成された高分子化合物の組成(mol%)			重量平均分子量
16	$\text{CH}_3$ $\text{—CH}_2\text{—C—}$ $\text{CO}_2\text{—CH}_2\text{—NHCO—CH=CH}_2$	$\text{CH}_3$ $\text{—CH}_2\text{—C—}$ $\text{CONH—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$ $\text{—CH}_2\text{—C—}$ $\text{CO}_2\text{H}$	135,000
17	$\text{CH}_3$ $\text{—CH}_2\text{—C—}$ $\text{CO}_2\text{—CH}_2\text{—NHCO—CH=CH}_2$	$\text{CH}_3$ $\text{—CH}_2\text{—C—}$ $\text{CO}_2\text{—CH}_2\text{—O}_2\text{C—CH=CH}_2$	$\text{CH}_3$ $\text{—CH}_2\text{—C—}$ $\text{CO}_2\text{H}$	117,000
18	$\text{CH}_3$ $\text{—CH}_2\text{—C—}$ $\text{CO}_2\text{—CH}_2\text{—O}_2\text{C—CH=CH}_2$	$\text{H}$ $\text{—CH}_2\text{—C—}$ $\text{CON—}$	$\text{CH}_3$ $\text{—CH}_2\text{—C—}$ $\text{CO}_2\text{H}$	116,000
19	$\text{CH}_3$ $\text{—CH}_2\text{—C—}$ $\text{CO}_2\text{—CH}_2\text{—NHCO—CH=CH}_2$	$\text{CH}_3$ $\text{—CH}_2\text{—C—}$ $\text{CO}_2\text{—CH}_2\text{—O}_2\text{C—CH=CH}_2$	$\text{CH}_3$ $\text{—CH}_2\text{—C—}$ $\text{CO}_2\text{H}$	98,000
20	$\text{CH}_3$ $\text{—CH}_2\text{—C—}$ $\text{CO}_2\text{—CH}_2\text{—O}_2\text{C—CH=CH}_2$	$\text{CH}_3$ $\text{—CH}_2\text{—C—}$ $\text{CO}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH=CH}_2$	$\text{CH}_3$ $\text{—CH}_2\text{—C—}$ $\text{CO}_2\text{H}$	106,000

【0049】

【表 5】

高分子化合物	合成された高分子化合物の組成(mol%)	重量平均分子量
21	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---CH}_2\text{---G---CO}_2\text{---} \\   \\ \text{---CH}_2\text{---} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---CH}_2\text{---G---CO}_2\text{H} \\   \\ \text{---CH}_2\text{---} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{NHCO} \\   \\ \text{---CH}_2\text{---} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---CH}_2\text{---G---CO}_2\text{H} \\   \\ \text{---CH}_2\text{---} \end{array}$	97,000
22	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---CH}_2\text{---G---CO}_2\text{---} \\   \\ \text{---CH}_2\text{---} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---CH}_2\text{---G---CO}_2\text{H} \\   \\ \text{---CH}_2\text{---} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{NHCO} \\   \\ \text{---CH}_2\text{---} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---CH}_2\text{---G---CO}_2\text{H} \\   \\ \text{---CH}_2\text{---} \end{array}$	114,000
23	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---CH}_2\text{---G---CO}_2\text{---} \\   \\ \text{---CH}_2\text{---} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---CH}_2\text{---G---CO}_2\text{H} \\   \\ \text{---CH}_2\text{---} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{NHCO} \\   \\ \text{---CH}_2\text{---} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---CH}_2\text{---G---CO}_2\text{H} \\   \\ \text{---CH}_2\text{---} \end{array}$	128,000

【 0 0 5 0 】

本発明に係る特定アルカリ可溶性樹脂は、画像強度などの諸性能を向上する目的で、本発明の効果を損なわない限りにおいて、前述のラジカル重合性化合物に加えて、さらに、他のラジカル重合性化合物を共重合させることも好ましい態様である。

本発明において特定アルカリ可溶性樹脂に共重合させることができるラジカル

重合性化合物としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、N，N－2置換アクリルアミド類、N，N－2置換メタクリルアミド類、スチレン類、アクリロニトリル類、メタクリロニトリル類などから選ばれるラジカル重合性化合物が挙げられる。

## 【0051】

具体的には、例えば、アルキルアクリレート（該アルキル基の炭素原子数は1～20のものが好ましい）等のアクリル酸エステル類、（具体的には、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸－ $\gamma$ －オクチル、クロルエチルアクリレート、2，2－ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5－ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど）、アリアルアクリレート（例えば、フェニルアクリレートなど）、

## 【0052】

アルキルメタクリレート（該アルキル基の炭素原子は1～20のものが好ましい）等のメタクリル酸エステル類（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、4－ヒドロキシブチルメタクリレート、5－ヒドロキシペンチルメタクリレート、2，2－ジメチル－3－ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリアルメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）、

## 【0053】

スチレン、アルキルスチレン等のスチレン類、（例えば、メチルスチレン、ジメ

チルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えばメトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えばクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

## 【 0 0 5 4 】

これらラジカル重合性化合物のうち、好適に使用されるのは、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、スチレン類である。

これらを1種あるいは2種以上用いることができ、これら共重合成分の好適に使用される含有量は、0～95モル%であり、特に好ましくは、20～90モル%である。

## 【 0 0 5 5 】

本発明に係る（A）特定アルカリ水可溶性高分子には、非画像部除去性などの諸性能を向上させるために、酸基を有するラジカル重合性化合物を共重合させてもよい。このようなラジカル重合性が有する酸基としては、例えば、カルボン酸、スルホン酸、リン酸基などがあり、特に好ましいものは、カルボン酸である。カルボン酸を含有するラジカル重合性化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、インクロトン酸、マレイン酸、p-カルボキシルスチレンなどがあり、特に好ましいものは、アクリル酸、メタクリル酸、p-カルボキシルスチレンである。

これらを1種あるいは1種以上用いることができ、これら共重合成分の好適に使用される含有量は、0～85モル%であり、特に好ましくは、10～70モル%である。

## 【 0 0 5 6 】

本発明に係るアルカリ水可溶性高分子は単独重合体であってもよいが、異なる一般式 (1) 乃至一般式 (3) で表される基を有するラジカル重合性化合物同志、或いは、一般式 (1) 乃至一般式 (3) で表される基を有するラジカル重合性化合物 1 種以上と上述の他のラジカル重合性化合物 1 種以上との共重合体である場合、その共重合体の構成としては、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体等のいずれであってもよい。

## 【 0 0 5 7 】

このような高分子化合物を合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどが挙げられる。

これらの溶媒は単独あるいは2種以上混合してもよい。

## 【 0 0 5 8 】

本発明に係る高分子化合物〔(A)成分〕は、重量平均分子量で、好ましくは2,000以上であり、さらに好ましくは、5,000~30万の範囲である。

また、本発明に係る特定アルカリ水可溶性高分子中には、未反応の単量体を含んでいてもよい。この場合、単量体の高分子化合物中に占める割合は、15重量%以下が望ましい。

本発明の画像記録材料中に含まれる(A)特定アルカリ可溶性樹脂の含有量は固形分で約5~95重量%であり、好ましくは、約10~85重量%である。添加量が5重量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度が不足する。また添加量が95重量%を越える場合は、画像形成されない。

## 【 0 0 5 9 】

〔(B)光熱変換剤〕

本発明の画像記録材料は、ヒートモード露光、代表的には、赤外線を発するレーザーにより、記録を行なうことから、光熱変換剤を用いることが必須である。光熱変換剤は、所定の波長の光を吸収し、熱に変換する機能を有している。この際発生した熱により、(C)成分、即ちこの(B)光熱変換剤が吸収し得る波長の光のヒートモード露光によりラジカルを生成するオニウム塩化合物が分解し、ラジカルを発生する。本発明において使用される光熱変換剤は吸収した光を熱に変換する機能を有するものであればよいが、一般的には、書き込みに使用される赤外線レーザーの波長、即ち、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する、所謂、赤外線吸収剤として知られる染料又は顔料が挙げられる。

## 【0060】

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

## 【0061】

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

## 【0062】

また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ

(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

## 【0063】

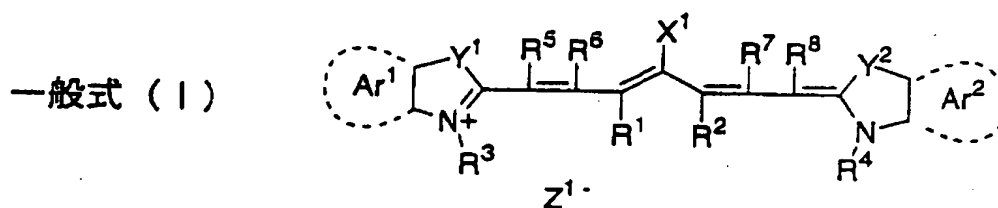
また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

## 【0064】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、シアニン色素が好ましく、特に下記一般式(I)で示されるシアニン色素が最も好ましい。

## 【0065】

## 【化7】



## 【0066】

一般式(I)中、 $X^1$ は、ハロゲン原子、または $X^2-L^1$ を示す。ここで、 $X^2$ は酸素原子または、硫黄原子を示し、 $L^1$ は、炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、 $R^1$ および $R^2$ は、炭素原子数2個以上の

炭化水素基であることが好ましく、さらに、 $R^1$ と $R^2$ とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

## 【0067】

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 $Y^1$ 、 $Y^2$ は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 $Z^{1-}$ は、対アニオンを示す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、 $Z^{1-}$ は必要ない。好ましい $Z^{1-}$ は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、およびアリアルスルホン酸イオンである。

## 【0068】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(I)で示されるシアニン色素の具体例としては、特願平11-310623号明細書の段落番号[0017]～[0019]に記載されたものを挙げることができる。

## 【0069】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。



## 【 0 0 7 0 】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

## 【 0 0 7 1 】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

## 【 0 0 7 2 】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の画像感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると画像感光層の均一性の点で好ましくない。

## 【 0 0 7 3 】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロノ、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げ

られる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

## 【0074】

これらの光熱変換剤は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよいが、ネガ型画像形成材料を作成した際に、感光層の波長760nm～1200nmの範囲における吸収極大での光学濃度が、0.1～3.0の間にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合、感度が低くなる傾向がある。光学濃度は前記光熱変換剤の添加量と記録層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。記録層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの記録層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に記録層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

## 【0075】

〔（C）（B）光熱変換剤が吸収する事できる波長の光のヒートモード露光によりラジカルを生成するオニウム塩化合物〕

ヒートモード露光によりラジカルを生成するオニウム塩化合物（以下、適宜ラジカル開始剤と称する）は、前記（B）光熱変換剤と組み合わせて用い、光熱変換剤が吸収し得る波長の光、例えば、赤外線レーザを照射した際にその光又は熱或いはその双方のエネルギーによりラジカルを発生し、（A）重合性の官能基を有する特定アルカリ可溶性樹脂、さらには、所望により併用される任意の（D）ラジカル重合性化合物の重合を開始、促進させる化合物を指す。ここで、「ヒートモード露光」とは、前記本発明における定義に従うものとする。

ラジカル開始剤としては、公知の光重合開始剤、熱重合開始剤などを選択して使用することができるが、本発明においては、感度が高いという観点から、オニウム塩化合物を選択して用いている。

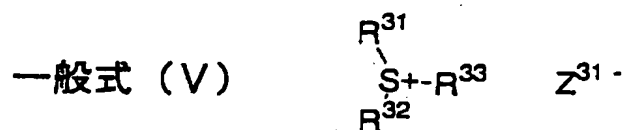
## 【0076】

本発明においてラジカル開始剤として好適に用い得るオニウム塩について説明

する。好ましいオニウム塩としては、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩が挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、ラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式 (III) ~ (V) で表されるオニウム塩である。

【0077】

【化8】



【0078】

式 (III) 中、 $\text{Ar}^{11}$  と  $\text{Ar}^{12}$  は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、または炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $\text{Z}^{11-}$  はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

【0079】

式 (IV) 中、 $\text{Ar}^{21}$  は、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子

数 1 2 個以下のアルキル基、炭素原子数 1 2 個以下のアルコキシ基、炭素原子数 1 2 個以下のアリールオキシ基、炭素原子数 1 2 個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数 1 2 個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数 1 2 個以下のアリールアミノ基または、炭素原子数 1 2 個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 $Z^{21-}$  は  $Z^{11-}$  と同義の対イオンを表す。

## 【 0 0 8 0 】

式 (V) 中、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$  及び  $R^{33}$  は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数 2 0 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 1 2 個以下のアルキル基、炭素原子数 1 2 個以下のアルコキシ基、または炭素原子数 1 2 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $Z^{31-}$  は  $Z^{11-}$  と同義の対イオンを表す。

## 【 0 0 8 1 】

本発明において、ラジカル発生剤として好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、特願平 1 1 - 3 1 0 6 2 3 号明細書の段落番号 [ 0 0 3 0 ] ~ [ 0 0 3 3 ] に記載されたものを挙げることができる。

## 【 0 0 8 2 】

また、特開平 9 - 3 4 1 1 0 号公報の段落番号 [ 0 0 1 2 ] ~ [ 0 0 5 0 ] に記載の一般式 (I) ~ (IV) で表されるオニウム塩、特開平 8 - 1 0 8 6 2 1 公報の段落番号 [ 0 0 1 6 ] に記載の熱重合開始剤などの公知の重合開始剤も好ましく用いられる。

本発明において用いられるラジカル開始剤は、極大吸収波長が 4 0 0 n m 以下であることが好ましく、さらに 3 6 0 n m 以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、画像記録材料の取り扱いを白灯下で実施することができる。

## 【 0 0 8 3 】

本発明の画像記録材料には、さらに、画像強度向上などの目的で他の (D) ラジカル重合性化合物を必要に応じて併用することができる。

## 〔 (D) ラジカル重合性化合物 〕

本発明の画像記録材料に併用可能なラジカル重合性化合物は、少なくとも一個

のエチレン性不飽和二重結合を有するラジカル重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

#### 【 0 0 8 4 】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであるラジカル重合性化合物の具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサン

ジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

## 【0085】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

## 【0086】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

## 【0087】

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソル

ビトールテトラジクロトネート等がある。

【 0 0 8 8 】

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【 0 0 8 9 】

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【 0 0 9 0 】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭 4 6 - 2 7 9 2 6、特公昭 5 1 - 4 7 3 3 4、特開昭 5 7 - 1 9 6 2 3 1 記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭 5 9 - 5 2 4 0、特開昭 5 9 - 5 2 4 1、特開平 2 - 2 2 6 1 4 9 記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平 1 - 1 6 5 6 1 3 記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

【 0 0 9 1 】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【 0 0 9 2 】

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭 5 4 - 2 1 7 2 6 記載のシクロヘキシレン構造を有すものをあげる事ができる。

【 0 0 9 3 】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭 4 8 - 4 1 7 0 8 号公報中に記載されている 1 分子に 2 個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式 (VI) で示される水酸基を含有するビ

ニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0094】

一般式 (VI)



(ただし、 $\text{R}^{41}$ および $\text{R}^{42}$ は、Hまたは $\text{CH}_3$ を示す。)

【0095】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

さらに、特開昭63-277653、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有するラジカル重合性化合物類を用いても良い。

【0096】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートをあげることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0097】

(D) ラジカル重合性化合物は単独で用いても2種以上併用してもよい。これ



らのラジカル重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な記録材料の性能設計にあわせて、任意に設定できる。

画像記録材料中のラジカル重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましくない相分離が生じたり、画像記録層の粘着性による製造工程上の問題（例えば、記録層成分の転写、粘着に由来する製造不良）や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、ラジカル重合性化合物の好ましい配合比は、多くの場合、組成物全成分に対して5～80重量%、好ましくは20～75重量%である。本発明において、前記（A）特定アルカリ可溶性樹脂に（D）他のラジカル重合性化合物を併用する場合、（A）成分と（D）成分の比率は、重量比で、1：0.05～1：3の範囲で併用され、好ましくは1：0.1～1：2の範囲、さらに好ましくは1～0.3～1：1.5の範囲である。

ラジカル重合性化合物の使用法は、所望の特性から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

#### 【0098】

##### 〔その他の成分〕

本発明の画像記録材料には、さらに必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの

顔料も好適に用いることができる。

#### 【0099】

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別がつきやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、感光層塗布液全固形分に対し、0.01～10重量%の割合である。

#### 【0100】

また、本発明においては、画像記録材料の調製中あるいは保存中においてラジカル重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01重量%～約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.1重量%～約10重量%が好ましい。

#### 【0101】

また、本発明における画像記録材料は、主として平版印刷版原版の画像記録層を形成するために用いられるが、そのような画像記録層の現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号や特開平3-208514号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号、特開平4-13149号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

#### 【0102】

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

## 【0103】

両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N，N-ベタイン型（例えば、商品名アモーゲンK、第一工業（株）製）等が挙げられる。

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の感光層塗布液中に占める割合は、0.05～15重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

## 【0104】

さらに、本発明に係る感光層塗布液中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

## 【0105】

本発明の画像記録材料により平版印刷版原版を製造するには、通常、画像記録材料の構成成分を塗布液に必要な各成分とともにを溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布すればよい。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50重量%である。

## 【0106】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層の塗布量（固形分）は、用

途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば一般的に $0.5 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録層の皮膜特性は低下する。

## 【0107】

本発明に係る画像記録層塗布液には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光層の材料固形分中 $0.01 \sim 1$ 重量%、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.5$ 重量%である。

## 【0108】

## (保護層)

本発明の画像記録材料を平版印刷版原版に用いる場合は、通常、露光を大気中で行うため、光重合性組成物を含む画像記録層の上に、さらに、保護層を設ける事が好ましく、この様な保護層に望まれる特性としては、酸素等の低分子化合物の透過性が低く、露光に用いる光の透過性が良好で、記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できることであり、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることが一般的である。このように、さらに外部からの酸素遮断性を高め、画像形成性、特に、画像強度を高める目的で上記保護層を備えてもよい。

## 【0109】

## (支持体)

本発明の画像記録材料を用いて平版印刷版原版を形成する場合に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロ

ース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）等が挙げられる。これらは、樹脂フィルムや金属板などの単一成分のシートであっても、2以上の材料の積層体であってもよく、例えば、上記のごとき金属がラミネート、若しくは蒸着された紙やプラスチックフィルム、異種のプラスチックフィルム同志の積層シート等が含まれる。

## 【0110】

前記支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。

前記アルミニウム板の厚みは、およそ0.1～0.6mm程度、好ましくは0.15～0.4mm、特に好ましくは0.2～0.3mmである。

## 【0111】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ水溶液等による脱脂処理が行われる。

アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法等の公知の方法を用いることが

できる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭 5 4 - 6 3 9 0 2 号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

このように粗面化されたアルミニウム板は、所望により、アルカリエッチング処理、中和処理を経て、表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施すことができる。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、砒酸、クロム酸或いはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

#### 【 0 1 1 2 】

陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が 1 ～ 8 0 重量%溶液、液温は 5 ～ 7 0 ℃、電流密度 5 ～ 6 0 A / d m<sup>2</sup>、電圧 1 ～ 1 0 0 V、電解時間 1 0 秒 ～ 5 分の範囲であれば適当である。

陽極酸化皮膜の量は 1 . 0 g / m<sup>2</sup> 以上が好適であるが、より好ましくは 2 . 0 ～ 6 . 0 g / m<sup>2</sup> の範囲である。陽極酸化被膜が 1 . 0 g / m<sup>2</sup> 未満であると耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

尚、このような陽極酸化処理は平版印刷版の支持体の印刷に用いる面に施されるが、電気力線の裏回りにより、裏面にも 0 . 0 1 ～ 3 g / m<sup>2</sup> の陽極酸化被膜が形成されるのが一般的である。

#### 【 0 1 1 3 】

支持体表面の親水化処理は、上記陽極酸化処理の後に施されるものであり、従来より知られている処理法が用いられる。このような親水化処理としては、米国特許第 2 , 7 1 4 , 0 6 6 号、同第 3 , 1 8 1 , 4 6 1 号、第 3 , 2 8 0 , 7 3 4 号及び第 3 , 9 0 2 , 7 3 4 号公報に開示されているようなアルカリ金属珪酸塩（例えば、珪酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体が珪酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、又は電解処理される。他に特公昭 3 6 - 2 2 0 6 3 号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許

第3, 276, 868号、同第4, 153, 461号、同第4, 689, 272号公報に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が用いられる。

これらの中で、本発明において特に好ましい親水化処理は珪酸塩処理である。珪酸塩処理について、以下に説明する。

#### 【0114】

上述の如き処理を施したアルミニウム板の陽極酸化皮膜を、アルカリ金属珪酸塩が0.1～30重量%、好ましくは0.5～10重量%であり、25℃でのpHが10～13である水溶液に、例えば15～80℃で0.5～120秒浸漬する。アルカリ金属珪酸塩水溶液のpHが10より低いと液はゲル化し13.0より高いと酸化皮膜が溶解されてしまう。本発明に用いられるアルカリ金属珪酸塩としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属珪酸塩水溶液のpHを高くするために使用される水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩もしくは第IVB族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、蓆酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第IVB族金属塩として、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、蓆酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げることができる。アルカリ土類金属塩もしくは、第IVB族金属塩は単独又は2以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は0.01～10重量%であり、更に好ましい範囲は0.05～5.0重量%である。

珪酸塩処理により、アルミニウム板表面上の親水性が一層改善されるため、印刷の際、インクが非画像部に付着しにくくなり、汚れ性能が向上する。

#### 【0115】

支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては、特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開

平 6 - 3 5 1 7 4 号公報記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。

これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから与られる金属酸化物の被覆層が耐現像性に優れており特に好ましい。

#### 【0116】

以上のようにして、本発明の画像記録材料により平版印刷版原版を作成することができる。この平版印刷版原版は、赤外線レーザで記録できる。また、紫外線ランプやサーマルヘッドによる熱的な記録も可能である。本発明においては、波長 760 nm から 1200 nm の赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光されることが好ましい。

#### 【0117】

赤外線レーザにより露光した後、本発明の画像記録材料は、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。

#### 【0118】

現像液として、アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明の画像記録材料の現像液及び補充液としては、従来公知のアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いられる。



これらのアルカリ剤は単独又は２種以上を組み合わせ用いられる。

【 0 1 1 9 】

さらに、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液と同じものまたは、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷版原版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

【 0 1 2 0 】

現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。好ましい有機溶剤としてはベンジルアルコール等が挙げられる。また、ポリエチレングリコール若しくはその誘導体、又はポリプロピレングリコール若しくはその誘導体等の添加も好ましい。また、アラビット、ソルビット、マンニット等の非還元糖を添加することもできる。

【 0 1 2 1 】

さらに、現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸または亜硫酸水素酸のナトリウム塩およびカリウム塩等の無機塩系還元剤、さらに有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【 0 1 2 2 】

以上記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷用版材として使用する場合は後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【 0 1 2 3 】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプ

レーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、電気伝導度をセンサーにて感知し、自動的に補充することもできる。

また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

#### 【 0 1 2 4 】

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版とした場合にはバーニング処理が施される。

平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭 6 1 - 2 5 1 8 号、同 5 5 - 2 8 0 6 2 号、特開昭 6 2 - 3 1 8 5 9 号、同 6 1 - 1 5 9 6 5 5 号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

#### 【 0 1 2 5 】

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布等が適用される。また、塗布した後でスキージ又はスキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

整面液の塗布量は一般に  $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$  (乾燥重量) が適当である。

整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば、富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：BP-1300）等で高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$  の範囲で 1 ～ 20 分の範囲が好ましい。

#### 【 0 1 2 6 】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引き等の

従来行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含む整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

#### 【0127】

このような処理によって、本発明の画像記録材料より得られた平版印刷版はオフセット印刷機等かけられ、多数枚の印刷に用いられる。

#### 【0128】

##### 【実施例】

以下、本発明を合成例、実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明がこれにより限定されるものではない。

#### 【0129】

(実施例1～6、比較例1)

##### [支持体の作成]

99.5%以上のアルミニウムと、Fe 0.30%、Si 0.10%、Ti 0.02%、Cu 0.013%を含むJIS A1050合金の溶湯を清浄化処理を施し、鑄造した。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理をおこなった。鑄造法はDC鑄造法で行った。凝固した板厚500mmの鑄塊を表面から10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550℃で10時間均質化処理を行った。次いで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で500℃60秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板厚0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さRaを0.2μmに制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。

#### 【0130】

次に平版印刷版支持体とするための表面処理を行った。

まず、アルミニウム板表面の圧延油を除去するため10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間脱脂処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

## 【0131】

次いで、支持体と記録層の密着性を良好にし、かつ非画後部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。1%の硝酸と0.5%の硝酸アルミを含有する水溶液を45℃に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度 $20\text{ A/dm}^2$ 、デューティ比1:1の交番波形でアノード側電気量 $240\text{ C/dm}^2$ を与えることで電解砂目立てを行った。その後10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間エッチング処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

## 【0132】

さらに耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させた。電解質として硫酸20%水溶液を35℃で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより $14\text{ A/dm}^2$ の直流で電解処理を行うことで $2.5\text{ g/m}^2$ の陽極酸化皮膜を作成した。

## 【0133】

その後、印刷版非画像部としての親水性を確保するため、シリケート処理を行った。処理は3号珪酸ソーダ1.5%水溶液を70℃に保ちアルミウェブの接触時間が15秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Siの付着量は $10\text{ mg/m}^2$ であった。以上により作成した支持体のRa（中心線表面粗さ）は $0.25\text{ }\mu\text{m}$ であった。

## 【0134】

## [感光層の形成]

下記感光層塗布液（P-1）を調製し、上記のようにして得られたアルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して感光層を形成し、平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は $1.2\sim 1.3\text{ g/m}^2$ の範囲内であった。

なお、実施例に使用した高分子化合物は前記合成例により得られた特定アルカリ可溶性樹脂であり、比較例1に使用したアルカリ可溶性樹脂B-1は、ベンジリメタクリレート/メタクリル酸共重合体（重合モル比=80/20、重量平均

分子量 1 0 0 , 0 0 0 の高分子化合物) である。

【 0 1 3 5 】

< 感光層塗布液 ( P - 1 ) >

- ・ アルカリ可溶性樹脂 : ( A ) 成分 ( 表 6 に記載の化合物、表 6 に記載の量 )
- ・ ラジカル重合性化合物 : ( D ) 成分

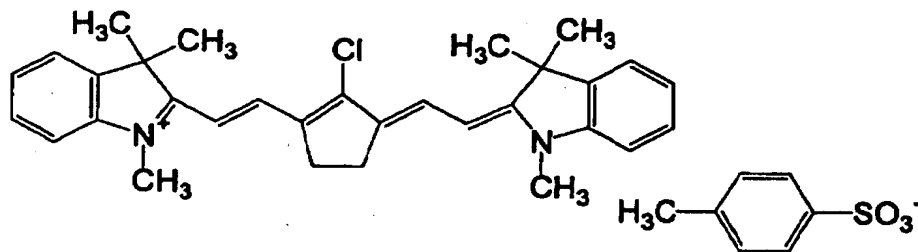
( 表 6 に記載の化合物、表 6 に記載の量 )

- ・ 赤外線吸収剤「 I R - 6 」 : ( B ) 成分 0 . 0 8 g
  - ・ ヨードニウム塩「 I - 1 」 : ( C ) 成分 0 . 3 0 g
  - ・ ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸 0 . 0 4 g
  - ・ フッ素系界面活性剤 0 . 0 1 g
- ( メガファック F - 1 7 6 , 大日本インキ化学工業 ( 株 ) 製 )
- ・ メチルエチルケトン 9 . 0 g
  - ・ メタノール 1 0 . 0 g
  - ・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール 8 . 0 g

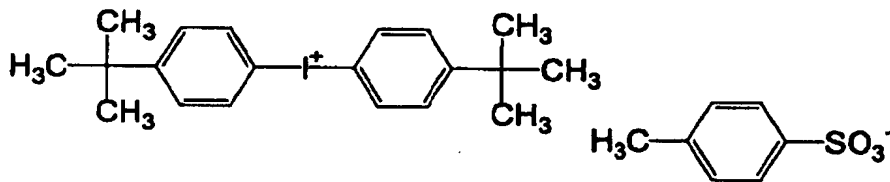
【 0 1 3 6 】

【 化 9 】

I R - 6



I - 1



【 0 1 3 7 】

【表 6】

	高分子化合物 (含有量)	ラジカル重合性 化合物(含有量)	アブレーション の有無
実施例1	高分子化合物1 2.0g		なし
実施例2	高分子化合物2 2.0g		なし
実施例3	高分子化合物7 2.0g		なし
実施例4	高分子化合物1 1.0g	R-1 1.0g	なし
実施例5	高分子化合物2 1.0g	R-1 1.0g	なし
実施例6	高分子化合物7 1.0g	R-1 1.0g	なし
比較例1	B-1 1.0g	R-1 1.0g	あり

R-1;ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

【0138】

〔露光〕

得られた前記各平版印刷版原版を、水冷式40W赤外線半導体レーザを搭載したCreo社製Trendsetter3244VFSにて、出力6.5W、外面ドラム回転数81rpm、版面エネルギー188mJ/cm<sup>2</sup>、解像度2400dpiの条件で露光した。露光後、版上のアブレーションの有無を目視にて評価した。結果を前記表6に併記した。

表6に明らかな様に、本発明の画像記録材料を感光層として用いた実施例の平版印刷版は露光時にアブレーションが生じることなく、記録を行うことができた。

【0139】

(実施例7～12)

下記感光層塗布液(P-2)を調製し、上記アルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は1.2～1.3g/m<sup>2</sup>の範囲内であった。

<感光層塗布液(P-2)>

・アルカリ可溶性樹脂：(A)成分 (表7に記載の化合物、表7に記載の量)

・ラジカル重合性化合物：(D) 成分

(表 7 に記載の化合物、表 7 に記載の量)

- ・赤外線吸収剤「IR-6」：(B) 成分 0.08 g
- ・ヨードニウム塩「I-1」：(C) 成分 0.30 g
- ・ピクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸 0.04 g
- ・フッ素系界面活性剤 0.01 g
- (メガファック F-176, 大日本インキ化学工業(株) 製)
- ・メチルエチルケトン 9.0 g
- ・メタノール 10.0 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 8.0 g

【0140】

【表 7】

	高分子化合物 (含有量)	ラジカル重合性 化合物(含有量)	耐刷性
実施例7	高分子化合物1 2.0g		5.5万枚
実施例8	高分子化合物2 2.0g		5.2万枚
実施例9	高分子化合物7 2.0g		5.5万枚
実施例10	高分子化合物11 1.0g	R-1 1.0g	5.3万枚
実施例11	高分子化合物14 1.0g	R-2 1.0g	5.5万枚
実施例12	高分子化合物18 1.0g	R-1 1.0g	5.4万枚
比較例1	B-1 1.0g	R-1 1.0g	2.3万枚

R-2:ペンタエリスリトールテトラアクリレート

【0141】

[露光]

得られた平版印刷版原版を、水冷式40W赤外線半導体レーザを搭載したC r e o 社製T r e n d s e t t e r 3 2 4 4 V F S にて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、版面エネルギー100mJ/cm<sup>2</sup>、解像度2400dpiの条件で露光した。

## 〔現像処理〕

露光後、富士写真フイルム（株）製自動現像機スタブロン 9 0 0 N を用い現像処理した。現像液は、仕込み液、補充液ともに富士写真フイルム（株）製 DN-3 C の 1 : 1 水希釈液を用いた。現像欲浴の温度は 3 0 °C とした。また、フィニッシャーは、富士写真フイルム（株）製 FN-6 の 1 : 1 水希釈液を用いた。

## 【 0 1 4 2 】

## 〔耐刷性の評価〕

次に、小森コーポレーション（株）製印刷機リスロンを用いて印刷した。この際、どれだけの枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて測定し、耐刷性を評価した。結果を前記表 7 に併記する。また、前記比較例 1 で得られた平版印刷版についても同様にして耐刷性を評価し、結果を表 7 に併記する。

表 7 の結果より、本発明の画像記録材料を感光層として用いた実施例の平版印刷版は、公知の水不溶、且つ、アルカリ可溶性樹脂を用いた比較例 1 に比べ、優れた耐刷性を達成していることがわかる。

## 【 0 1 4 3 】

## （実施例 1 3 ～ 1 7 ）

実施例 1 において感光層塗布液の組成を下記の組成に変更する以外は同様にして平版印刷版原版を得て、実施例 1 と同様の条件でレーザ走査露光、現像処理を行って印刷版を得た。その印刷版を実施例 1 と同様に印刷し、感度、耐刷性及び汚れ性を評価した。また、得られた平版印刷版原版を、それぞれ 6 0 °C で 3 日間保存、及び、4 5 °C、湿度 7 5 % R H で 3 日間保存して強制経時させた後、前記と同様の印刷を行ない、結果を表 8 に示す。

## 【 0 1 4 4 】

## ＜感光層塗布液（P-3）＞

- ・アルカリ可溶性樹脂：（A）成分 （表 8 に記載の化合物、表 8 に記載の量）
- ・ラジカル重合性化合物：（D）成分

（表 8 に記載の化合物、表 8 に記載の量）

- ・赤外線吸収剤「IR-6」：（B）成分 0. 0 8 g
- ・スルホニウム塩「S-1」：（C）成分 0. 3 0 g



- ・ピクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸 0.04 g
- ・フッ素系界面活性剤 0.01 g
- (メガファック F-176, 大日本インキ化学工業(株) 製)
- ・メチルエチルケトン 9.0 g
- ・メタノール 10.0 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 8.0 g

【0145】

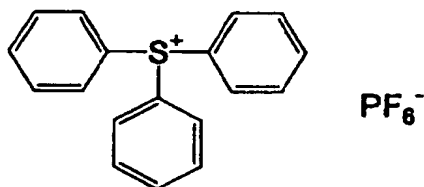
【表8】

	高分子化合物 (含有量)	ラジカル重合性 化合物(含有量)	耐腐性／非画像部汚れ性		
			強制経時なし	60℃、3日	45℃、75%、3日
実施例13	高分子化合物1 20g		5.5万枚 汚れ無し	5.5万枚 汚れ無し	5.5万枚 汚れ無し
実施例14	高分子化合物2 20g		5.2万枚 汚れ無し	5.2万枚 汚れ無し	5.2万枚 汚れ無し
実施例15	高分子化合物7 20g		5.3万枚 汚れ無し	5.3万枚 汚れ無し	5.3万枚 汚れ無し
実施例16	高分子化合物11 1.0g	R-1 1.0g	5.4万枚 汚れ無し	5.4万枚 汚れ無し	5.4万枚 汚れ無し
実施例17	高分子化合物14 1.0g	R-2 1.0g	5.3万枚 汚れ無し	5.3万枚 汚れ無し	5.3万枚 汚れ無し

【0146】

【化 1 0】

S-1



【0 1 4 7】

表 8 より、本発明の画像記録材料を感光層として用いた平版印刷版は、非画像部の汚れもなく、耐刷性に優れ、また、高温、高湿環境下で保存した後も、耐刷性、非画像部の汚れ性が低下せず、経時安定性に優れていることがわかった。

【0 1 4 8】

(実施例 1 8 ～ 2 3、比較例 2)

〔支持体の作成〕

厚さ 0. 3 0 mm のアルミニウム版をナイロンブラシと 4 0 0 メッシュのパミストンの水懸濁液とを用いその表面を砂目立てした後、水でよく洗浄した。1 0 重量%水酸化ナトリウム水溶液に 7 0 ℃で 6 0 秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後、2 0 重量%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これを  $V_A = 12.7$  V の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて 1 重量%硝酸水溶液中で 1 6 0 クーロン/ $\text{dm}^2$  の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、0. 6  $\mu\text{m}$  (R a 表示) であった。引き続いて 3 0 重量%の硫酸水溶液中に浸漬し 5 5 ℃で 2 分間デスマットした後、2 0 重量%硫酸水溶液中、電流密度 2 A/ $\text{dm}^2$  において、陽極酸化被膜の厚さが 2. 7 g/ $\text{m}^2$  になるように、2 分間陽極酸化処理した。

【0 1 4 9】

〔下塗り層の形成〕

次に下記の手順により S G 法の液状組成物 (ゾル液) を調整した。

&lt;ゾル液組成物&gt;

・メタノール	1 3 0 g
・水	2 0 g
・8 5 重量%リン酸	1 6 g

- ・テトラエトキシシラン 50 g
- ・3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 60 g

上記ゾル液組成物を混合し、攪拌した。約5分で発熱が認められた。60分間反応させた後、内容物を別の容器へ移し、メタノール3000 gを加えることにより、ゾル液を得た。

#### 【0150】

このゾル液をメタノール／エチレングリコール＝9／1（重量比）で希釈して、基板上のSiの量が $3 \text{ mg/m}^2$ となるように塗布し、100℃で1分間乾燥させた。

このように処理されたアルミニウム支持体上に、下記に示す組成の感光層塗布液（P-4）を上記の下塗り済みのアルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は $1.2 \sim 1.3 \text{ g/m}^2$ の範囲内であった。

なお、比較例2に使用したアルカリ可溶性樹脂B-2は、メチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（重合モル比＝75／22、重量平均分子量80,000の高分子化合物）である。

#### 【0151】

##### <感光層塗布液（P-4）>

- ・アルカリ可溶性樹脂：（A）成分 （表9に記載の化合物、表9に記載の量）
- ・ラジカル重合性化合物：（D）成分

（表9に記載の化合物、表9に記載の量）

- ・赤外線吸収剤「IR-1」：（B）成分 0.08 g
  - ・ヨードニウム塩「I-1」：（C）成分 0.30 g
  - ・ピクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸 0.04 g
  - ・フッ素系界面活性剤 0.01 g
- （メガファックF-176，大日本インキ化学工業（株）製）
- ・メチルエチルケトン 9.0 g
  - ・メタノール 10.0 g
  - ・1-メトキシ-2-プロパノール 8.0 g

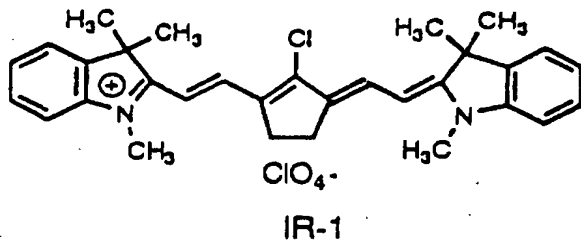
【 0 1 5 2 】

【表 9】

	高分子化合物 (含有量)	ラジカル重合性 化合物(含有量)	耐刷性	非画像部 汚れ性
実施例18	高分子化合物1 2.0g		7.5万枚	汚れ無し
実施例19	高分子化合物2 2.0g		7.2万枚	汚れ無し
実施例20	高分子化合物7 2.0g		7.5万枚	汚れ無し
実施例21	高分子化合物1 1.0g	R-1 1.0g	7.5万枚	汚れ無し
実施例22	高分子化合物2 1.0g	R-2 1.0g	7.1万枚	汚れ無し
実施例23	高分子化合物7 1.0g	R-1 1.0g	7.4万枚	汚れ無し
比較例2	B-2 1.0g	R-1 1.0g	4.8万枚	汚れ有り

【 0 1 5 3 】

【化 1 1】



【 0 1 5 4 】

## 〔露光〕

得られた平版印刷版原版を、マルチチャンネルレーザヘッドを搭載した富士写真フイルム（株）製Luxel T-9000CTPにて、ビーム1本当たりの出力250mW、外面ドラム回転数800rpm、解像度2400dpiの条件で露光した。

## 〔現像処理〕

露光後、富士写真フイルム（株）製自動現像機スタブロン900Nを用い現像処理した。現像液は、仕込み液、補充液ともに富士写真フイルム（株）製DP-4の1：8水希釈液を用いた。現像欲浴の温度は30℃とした。また、フィニッ

シャーは、富士写真フイルム（株）製GU-7の1：2水希釈液を用いた。

【0155】

〔耐刷性、汚れ性の評価〕

次に、ハイデルベルクSOR-KZ印刷機を用いて印刷した。この際、どれだけの枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを計測し、耐刷性を評価した。また、得られた印刷物について非画像部の汚れ性を目視にて評価した。結果を表9に示す。

表9より、本発明の画像記録材料を感光層として用いた平版印刷版は、非画像部の汚れもなく、耐刷性に優れていることがわかった。

【0156】

（実施例24～28）

〔下塗り層の形成〕

実施例1～6に用いたアルミニウム支持体下記下塗り液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて90℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は10mg/m<sup>2</sup>であった。

【0157】

〔下塗り液〕

- ・エチルメタクリレートと2-アクリルアミド-2-メチル  
-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩のモル比75：15  
の共重合体 0.1g
- ・2-アミノエチルホスホン酸 0.1g
- ・メタノール 50g
- ・イオン交換水 50g

【0158】

このように処理されたアルミニウム版に、下記に示す組成の感光層塗布液（P-5）を上記の下塗り済みのアルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は1.2～1.3g/m<sup>2</sup>の範囲内であった。

【0159】

## &lt;感光層塗布液 (P-5)&gt;

- ・アルカリ可溶性樹脂：(A) 成分

(表 1 0 に記載の化合物、表 1 0 に記載の量)

- ・ラジカル重合性化合物：(D) 成分

(表 1 0 に記載の化合物、表 1 0 に記載の量)

- ・赤外線吸収剤「IR-1」：(B) 成分 0.08 g

- ・ヨードニウム塩「I-1」：(C) 成分 0.30 g

- ・ピクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸 0.04 g

- ・フッ素系界面活性剤 0.01 g

(メガファック F-176, 大日本インキ化学工業 (株) 製)

- ・メチルエチルケトン 9.0 g

- ・メタノール 10.0 g

- ・1-メトキシ-2-プロパノール 8.0 g

【0160】

【表 1 0】

	高分子化合物 (含有量)	ラジカル重合性 化合物(含有量)	耐刷性
実施例24	高分子化合物2 2.0g		6.3万枚
実施例25	高分子化合物9 2.0g		6.2万枚
実施例26	高分子化合物16 2.0g		6.4万枚
実施例27	高分子化合物2 1.0g	R-1 1.0g	6.3万枚
実施例28	高分子化合物2 1.0g	R-2 1.0g	6.2万枚

【0161】

得られた平版印刷版原版を、現像液として、富士写真フイルム (株) 製 CA-1 の 1 : 4 水希釈液を用いた以外は実施例 1 ~ 6 と同様の条件で、露光、現像処理して印刷を行い、耐刷性の評価を行った。結果を表 1 0 に示す。

表 1 0 より、本発明の画像記録材料を感光層として用いた平版印刷版は、耐刷性に優れていることがわかった。

## 【0162】

## (実施例29～33)

次に実施例7～12と同様にして、アルミニウム支持体上に感光層を形成し、さらにポリビニルアルコール（ケン化度86.5～89モル%、重合度1000）の3重量%の水溶液を乾燥塗布重量が $2\text{ g/m}^2$ となるように塗布し、100℃で2分間乾燥させ、感光層上に保護層を形成してなる平版印刷版原版を得た。

得られた平版印刷版原版を、実施例7～12と同様の条件で、露光、現像処理を行って得た印刷版により、同様の条件で印刷して耐刷性の評価を行った。結果を表11に示す。

## 【0163】

【表11】

	高分子化合物 (含有量)	ラジカル重合性 化合物(含有量)	耐刷性
実施例29	高分子化合物11 2.0g		7.3万枚
実施例30	高分子化合物17 2.0g		7.2万枚
実施例31	高分子化合物23 2.0g		7.4万枚
実施例32	高分子化合物11 1.0g	R-1 1.0g	7.3万枚
実施例33	高分子化合物17 1.0g	R-2 1.0g	7.2万枚

## 【0164】

表11より、本発明の画像記録材料を感光層として用いた平版印刷版は、耐刷性に優れ、また、保護層を形成することにより耐刷性の向上効果が見られることがわかった。

## 【発明の効果】

本発明によれば、赤外線を放射する固体レーザおよび半導体レーザを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接可能であり、平版印刷版原版用の感光層に用いた場合、アブレーションを起こすことなく、高強度の画像を形成することができ、優れた耐刷性を達成し得るネガ型画像記録材料を提供することができる。

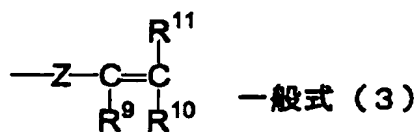
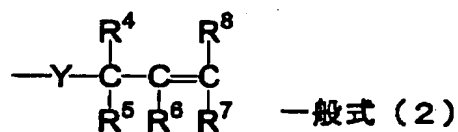
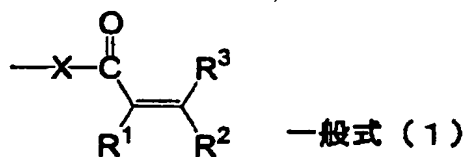
## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 赤外線レーザーを用いてデジタルデータから記録可能であり、記録時のレーザー走査におけるアブレーションが抑制され、形成された画像部の強度が高く、耐刷性に優れた平版印刷版を形成しうるネガ型画像記録材料を提供する。

【解決手段】 (A) 側鎖に下記一般式(1)～一般式(3)で表される基を少なくとも1つ有する水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な高分子化合物、(B) 光熱変換剤、及び、(C) (B) 光熱変換剤が吸収する事できる波長の光のヒートモード露光によりラジカルを生成する化合物を含有し、ヒートモード露光により画像記録可能であることを特徴とするヒートモード対応ネガ型画像記録材料。式中、 $R^1 \sim R^{11}$ は1価の有機基を、X、Y、Zは、酸素原子、硫黄原子、 $-N$ 、 $-R^{12}$ またはフェニレン基を表し、 $R^{12}$ は、水素原子、または1価の有機基を表す。

## 【化1】



【選択図】      なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社